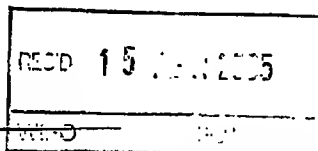


PCT/FR 2005/050104



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Geneviève CHAILLOT Cabinet Chaillot 16/20 avenue de l'Agent Sarre BP 74 92703 COLOMBES CEDEX France
Vos références pour ce dossier: B2251FR	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		PLAQUE DE VERRE DESTINÉE A RECEVOIR UN DÉPÔT MÉTALLIQUE ET RÉSISTANT A LA COLORATION SUSCEPTIBLE D'ÊTRE PROVOQUÉE PAR UN TEL DÉPÔT	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom	SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE		
Rue	18 avenue d'Alsace		
Code postal et ville	92400 COURBEVOIE		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société anonyme		
5A MANDATAIRE			
Nom	CHAILLOT		
Prénom	Geneviève		
Qualité	CPI: 92-1048, Pas de pouvoir		
Cabinet ou Société	Cabinet Chaillot		
Rue	16/20 avenue de l'Agent Sarre		
	BP 74		
Code postal et ville	92703 COLOMBES CEDEX		
N° de téléphone	0141192777		
N° de télécopie	0147842407		
Courrier électronique	cabinet@chaillot.com		
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS			
Texte du brevet	Fichier électronique	Pages	Détails
	textebrevet.pdf	16	D 10, R 5, AB 1

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		1068		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES		Devise	Taux	Quantité
				Montant à payer
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00
				0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00
				320.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	12.00
				180.00
Total à acquitter		EURO		500.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Cabinet Chaillot, G.Chaillot

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	19 février 2004	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0450314	Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	B2251FR	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

PLAQUE DE VERRE DESTINÉE A RECEVOIR UN DÉPÔT MÉTALLIQUE ET RÉSISTANT A LA COLORATION
SUSCEPTIBLE D'ÊTRE PROVOQUÉE PAR UN TEL DÉPÔT

DOCUMENTS ENVOYES

Design.PDF	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
package-data.xml	application-body.xml	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	Indication-bio-deposit.xml	request.xml
Requetefr.PDF		

EFFECTUE PAR

Effectué par:	G.Chailiot
Date et heure de réception électronique:	19 février 2004 16:32:01
Empreinte officielle du dépôt	FF:63:9F:25:45:8D:4F:54:CF:66:40:6D:78:1A:4A:78:2A:A8:41:A0

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 20 bis, rue de Saint Petersburg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

PLAQUE DE VERRE DESTINÉE A RECEVOIR UN DÉPÔT MÉTALLIQUE ET
RÉSISTANT A LA COLORATION SUSCEPTIBLE D'ÊTRE PROVOQUÉE PAR
UN TEL DÉPÔT

5 La présente invention porte sur une plaque de
verre destinée à constituer un produit en forme de plaque
dotée sur au moins une partie d'au moins une de ses faces
d'un dépôt métallique, ladite plaque étant résistante à une
coloration due à au moins une espèce métallique M^{n+} dudit
10 dépôt métallique, laquelle espèce, dans les conditions de
fabrication et/ou d'utilisation du produit, est susceptible
de migrer dans le verre à partir de sa surface et de subir
alors une réduction en l'espèce M^0 responsable de la
coloration.

15 Les espèces métalliques pouvant induire une
coloration indésirable sont notamment Ag, Cu et Au.

De telles colorations indésirables apparaissent,
du fait d'interactions entre les composants du verre et ces
espèces métalliques, soit au cours des traitements de
20 fabrication des produits, plus particulièrement lorsque ces
traitements comportent des étapes de chauffage favorisant
la migration des espèces responsables de la coloration
indésirée dans le verre, et également tout au long du
vieillissement et de l'usage des produits, en particulier
25 lorsque l'usage implique température élevée et/ou
bombardement électronique.

Les produits en plaques ayant reçu un dépôt
métallique présentant des risques de coloration du verre
sont dénommés « substrats » dans le domaine de
30 l'électronique. Ce sont notamment les faces d'écrans de
télévision, d'écrans d'ordinateurs, de manière générale,
les écrans émissifs, tels que des écrans plasmas (Plasma
Display Panel), des écrans électroluminescents et des
écrans à cathode froide (Field Emission Display).

35 Comme autres produits, on peut mentionner les
lampes planes, les microlentilles à gradient d'indice,
ainsi que les lunettes arrière chauffantes d'automobile.

Les écrans émissifs courants comportent un substrat en verre sur lequel sont déposées des couches transparentes très minces d'oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO), puis des couches également transparentes, très minces, d'argent, constituant un second réseau d'électrodes, ces électrodes se trouvant au sein d'un matériau diélectrique.

On observe que ces substrats ont tendance à développer une coloration jaune qui contribue à dégrader la qualité d'image, notamment en réduisant son intensité lumineuse et en modifiant ses couleurs, et qui donne à l'écran un aspect sale et peu présentable. On attribue ce phénomène de jaunissement au fait que les ions Ag^+ migrent dans le verre où ils sont réduits sous la forme de particules colloïdales Ag^0 , lesquelles absorbent la lumière dans l'intervalle à longueur d'onde de 390 à 420 nm.

Cette anomalie de coloration peut apparaître à différents moments :

- lors de la fabrication de l'écran s'il a été nécessaire de conduire un traitement haute température, l'élévation de température favorisant la migration des ions Ag^+ ;
- lors de l'utilisation par exemple, où l'élévation de température ou un bombardement électronique vont encore favoriser la coloration ;
- par le vieillissement normal de l'écran, les ions Ag^+ migrant davantage au cours du temps, notamment lorsqu'ils sont sous tension.

Les mêmes problèmes qu'avec les écrans se posent avec les lampes planes, les microlentilles et les lunettes arrière.

Il y a donc un besoin de disposer d'une plaque de verre telle que définie ci-dessus, ne présentant pas de coloration, dans les conditions de fabrication et d'utilisation des produits finis, tels qu'écrans...

La présente invention apporte une solution à ce problème.

A cet effet, la plaque de verre selon la présente invention est caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins en surface et sur au moins une face sensible à la coloration une composition apte à limiter ou à bloquer ladite migration et/ou ladite réduction de la ou des espèces M^{n+} .

Conformément à une caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente invention, celle-ci peut ainsi avoir été élaborée pour présenter en surface et sur la ou les faces sensibles à la coloration et au moins sur une profondeur sur laquelle l'espèce M^{n+} est susceptible de migrer, une quantité d'agent réducteur apte à réduire l'espèce M^{n+} qui est au plus égale à $1,40 \times 10^{-7}$ mole/cm², en particulier au plus égale à 7×10^{-8} mole/cm² et de manière avantageuse au plus égale à $3,5 \times 10^{-8}$ mole/cm² lorsque l'espèce métallique M^{n+} est Ag^+ .

L'agent réducteur est choisi parmi les éléments à degrés d'oxydation multiples tels que Fe, S, Sn, Sb et les mélanges de ces éléments. De préférence, on choisit Fe, S et/ou Sn.

Le protocole de cette mesure est le suivant :

Sur une feuille de verre, on dépose une couche d'argent métallique d'environ 400 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique. La feuille est ensuite chauffée sous air à 600°C pendant 1 heure, puis elle est traitée avec de l'acide nitrique afin d'éliminer la couche d'argent de surface.

Le profil de l'argent dans la couche superficielle du verre est réalisé par SIMS : il présente une bosse correspondant à la réduction de l'argent par l'agent réducteur. La quantité d'agent réducteur, en mole par cm², est obtenue en mesurant la teneur en argent intégrée sur l'épaisseur du verre correspondant à la bosse d'argent.

Cette mesure exprime une quantité d'agent réducteur en surface du verre qu'il y a lieu de ne pas dépasser pour que les ions M^{n+} n'aient pas la possibilité d'être réduits au point de provoquer une coloration
5 inacceptable. Un verre obtenu par le procédé « Float » présente, sur sa face qui a été en contact avec le bain d'étain, une plus grande teneur en agent réducteur que sur la face opposée. Il ne sera cependant pas suffisant de se contenter d'appliquer la couche comportant le métal
10 susceptible de migrer sur cette seconde face, moins sensible à la coloration.

On peut également souligner que ladite quantité d'agent réducteur selon l'invention est celle du verre tel qu'il est élaboré sans une étape supplémentaire de
15 polissage qui aurait permis de parvenir à la couche de surface ayant la quantité d'agent réducteur recherchée.

Conformément à une autre caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente invention, cette dernière est dotée sur la ou les faces
20 sensibles à la coloration d'une couche barrière à la migration des espèces M^{n+} , sur laquelle des couches fonctionnelles continues ou discontinues sont aptes à adhérer, et qui n'est pas susceptible de réagir chimiquement avec lesdites couches fonctionnelles de
25 manière à détériorer les propriétés de celles-ci.

En particulier, la couche barrière peut être choisie parmi les couches à base d'oxyde(s) métallique(s) tels que SiO_2 , SiO_xC_y ($x = 0-2$; $y = 0-1$; les bornes étant exclues), SnO_2 , $SnO_2:F$, $SnO_2:Sb$, ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO ,
30 $Sn_xZn_yO_z$ (x et y étant chacun une valeur non nulle ; $z = 2x + y$) et TiO_2 , et les couches à base de nitrure(s) métallique(s) tels que SiN , TiN , Si_3N_4 , AlN et les mélanges de Si_3N_4 et d' AlN .

De préférence, la couche barrière est non
35 conductrice. Eventuellement, on peut appliquer sur la couche barrière, avant de déposer la première couche

fonctionnelle, une couche supplémentaire en SiO_2 , SiOC ou Si_3N_4 différente de la couche barrière.

A titre d'exemples de couches fonctionnelles, on peut citer les couches anti-salissures de TiO_2 et les
5 couches conductrices d'ITO, de $\text{SnO}_2:\text{F}$, de $\text{SnO}:\text{Sb}$ et de $\text{ZnO}:\text{Al}$.

Conformément à une autre caractéristique particulière de la présente invention, le baryum n'entre dans la teneur en métaux alcalino-terreux que dans une
10 proportion limitée, c'est-à-dire en quantité telle que la teneur en BaO n'excède pas 2% en poids de la composition de verre.

Conformément à encore une autre caractéristique particulière de la plaque de verre de la présente
15 invention, cette dernière comporte une teneur en métaux alcalins dans des conditions assurant un effet dit alcali mixte. De préférence, les métaux alcalins sont le lithium, le sodium et le potassium. En particulier, les métaux alcalins sont le sodium et le potassium, présents sous
20 forme de leurs oxydes correspondants Na_2O et K_2O en des quantités molaires satisfaisant la relation suivante :

$$0,35 \leq \text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \leq 0,65$$

25 Conformément à d'autres caractéristiques particulières de la plaque de verre selon la présente invention, cette dernière présente une teneur pondérale en alumine au plus égale à 3% et/ou une teneur pondérale en silice au moins égale à 65%.

30 Dans le cas où la plaque de verre a une région de surface sensible à la coloration, une composition différente de celle du cœur avec la quantité d'agent réducteur telle qu'indiquée ci-dessus, ou est dotée d'une couche barrière, de préférence non conductrice, également
35 telle que définie ci-dessus, la couche de surface apte à limiter ou à bloquer la migration ou la réduction de la ou

des espèces M^{n+} a avantageusement une épaisseur inférieure à 100 μm , de préférence inférieure à 50 μm , notamment inférieure à 20 μm .

Au moins dans les deux cas qui viennent d'être cités, la plaque de verre peut avoir été élaborée sous la forme d'un ruban obtenu par flottage sur un bain de métal fondu, tel qu'un bain d'étain, la face du verre sensible à la coloration dans le produit fini étant celle opposée à celle qui a été en contact avec l'étain.

Conformément à encore une autre caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente invention, cette dernière présente une température inférieure de recuisson (« strain point ») correspondant à la température à laquelle le verre a une viscosité de l'ordre de $10^{14,5}$ poises qui est supérieure à 550°C, en particulier supérieure à 580°C.

Conformément à encore une autre caractéristique particulière de la plaque de verre selon la présente invention, dans le cas où celle-ci a été élaborée sur un bain d'étain, sa composition est choisie pour permettre son élaboration dans des conditions freinant la migration de Sn^{2+} ou H_2 dans la face atmosphère de ruban de verre. Pour ce faire, la teneur en H_2 de l'atmosphère réductrice de $N_2 + H_2$ au-dessus du bain est abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la pression de vapeur saturante de SnS et pour limiter la diffusion de H_2 dans la face atmosphère. La température du bain et celle du verre sont également abaissées par rapport aux conditions normales de travail, la teneur en sulfate du verre étant avantageusement abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la teneur en SnS .

En particulier, au moins l'une des conditions suivantes a été vérifiée :

- viscosité du verre correspondant à $\log \eta = 3,5$, à une température au plus égale à 1230°C, de préférence

comprise entre 1180 et 1220°C (η étant exprimé en dPa.s) ;

- température du bain au plus égale à 1220°C ;
- température de coulée du verre sur bain d'étain d'au
5 plus 1280°C ;
- teneur en H₂ dans l'atmosphère du bain inférieure ou
égale à 7 % en volume.

Conformément à d'autres caractéristiques
particulières de la plaque de verre selon la présente
10 invention, cette dernière contient au moins un élément apte
à colorer le verre dans une couleur complémentaire de la
couleur risquée du fait de la diffusion de Mⁿ⁺, par exemple
Co²⁺.

Un verre ayant la composition suivante répond à
15 la présente invention, les proportions pondérales des
constituants étant les suivantes :

	SiO ₂ =	65-75 %
	Al ₂ O ₃ =	0-3 %
20	ZrO ₂ =	2-7 %
	Na ₂ O =	0-8 %
	K ₂ O =	2-10 %
	CaO =	3-10 %
	MgO =	0-5 %
25	SrO =	3-12 %
	BaO =	0-2 %
	Autres oxydes 0-2 %.	

La présente invention a également pour objet un
30 procédé de fabrication d'une plaque de verre résistant à la
coloration par un procédé de flottage sur bain d'étain
fondu, caractérisé par le fait que l'on conduit le flottage
dans les conditions suivantes :

- viscosité du verre correspondant à $\log \eta = 3,5$, à une
35 température au plus égale à 1230°C, de préférence

comprise entre 1180 et 1220°C (η étant exprimé en dPa.s) ;

- température du bain au plus égale à 1220°C ;
- température de coulée du verre sur bain d'étain d'au
5 plus 1280°C ;
- teneur en H₂ dans l'atmosphère du bain inférieure ou
égale à 7 % en volume.

La présente invention porte également sur
l'application d'une plaque de verre telle que définie ci-
10 dessus ou obtenue par le procédé tel que défini ci-dessus,
à la fabrication de produits en verre en forme de plaques
ayant reçu des dépôts métalliques susceptibles de générer
une coloration lors de traitements notamment à haute
température pendant leur fabrication et/ou lors de
15 l'utilisation du fait d'interactions entre les composants
du verre en lui-même et ces métaux, en particulier à la
fabrication d'écrans émissifs tels qu'écrans plasmas,
écrans électroluminescents et écrans à cathode froide, de
lampes planes, de microlentilles à gradient d'indice et de
20 lunettes arrière d'automobiles.

Les exemples suivants illustrent la présente
invention, sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES 1 à 3

25

Ces exemples illustrent l'effet de la température
de coulée du verre et de la teneur en H₂ dans le bain
d'étain sur la coloration du verre final.

Des verres silico-sodo-calciques classiques sont
30 élaborés sous la forme d'un ruban par flottage sur un bain
d'étain dans les conditions définies ci-après. Ces verres
présentent des coordonnées chromatiques L*, a* et b*
suivantes mesurées pour une épaisseur de 6 mm, sous
illuminant D₆₅ en prenant l'observateur de référence
35 colorimétrique CIE 1931.

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
Temp. de coulée (°C)	1269	1330	1330
Teneur en H ₂ (%)	6	0	> 6
L*	94,7	94,5	94,5
a*	-2,01	-2,44	-2,47
b*	5,59	6,63	7,31

On observe que les verres des Exemples 1 et 2 selon l'invention présentent une valeur de b* plus faible que celle du verre de l'Exemple 3 (Comparatif), ce qui correspond à une coloration jaune moins importante. La réduction de la température de coulée du verre (Exemple 1) ou de la teneur en H₂ dans le bain d'étain (Exemple 2) permet de réduire le jaunissement du verre.

10 EXEMPLES 4 et 5

Ces exemples illustrent l'effet barrière d'une couche de Si₃N₄.

Sur un verre silico-sodo-calcique classique (teneur en SiO₂ : 70%) obtenu par flottage sur un bain d'étain fondu, on dépose une première couche de Si₃N₄ d'épaisseur égale à 500 nm par pulvérisation magnétron et une deuxième couche d'argent de 400 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique (Exemple 4).

Dans les conditions de mesure décrites dans les exemples 1 à 3, le verre présente une valeur de b* égale à 0,73.

Par comparaison, ce même verre dépourvu des couches de Si₃N₄ et d'argent (Exemple 5) présente une valeur de b* égale à 10,95 correspondant à une forte coloration jaune. Ceci démontre l'effet barrière important de la couche de Si₃N₄ au regard de la migration des ions argent.

EXEMPLES 6 et 7

Ces exemples illustrent l'influence de la composition du verre sur la teneur en agent réducteur en surface.

Sur une feuille de verre, on dépose une couche d'argent métallique d'environ 400 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique. Après un traitement à 600°C sous air pendant 1 heure, la face portant le dépôt d'argent est traitée avec de l'acide nitrique.

Le verre conforme à l'invention (Exemple 6) a la composition suivante, en % pondéral :

	SiO ₂	67,5
15	Al ₂ O ₃	0,5
	ZrO ₂	2,0
	Na ₂ O	4,0
	K ₂ O	8,0
	CaO	9,0
20	SrO	9,0

La quantité d'agent réducteur mesurée par SIMS comme indiqué précédemment est égale à $2,89 \times 10^{-8}$ mole/cm². Cette quantité est égale à $1,40 \times 10^{-7}$ mole/cm² pour un verre silico-sodo-calcique classique obtenu par flottage sur bain d'étain fondu traité dans les mêmes conditions (Exemple 7).

REVENDEICATIONS

1 - Plaque de verre destinée à constituer un
5 produit en forme de plaque dotée sur au moins une partie
d'au moins une de ses faces d'un dépôt métallique, ladite
plaque étant résistante à une coloration due à au moins une
espèce métallique M^{n+} dudit dépôt métallique, laquelle
espèce, dans les conditions de fabrication et/ou
10 d'utilisation du produit, est susceptible de migrer dans le
verre à partir de sa surface et de subir alors une
réduction en l'espèce M^0 responsable de la coloration,
caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins en
surface et sur au moins une face sensible à la coloration
15 une composition apte à limiter ou à bloquer ladite
migration et/ou ladite réduction de la ou des espèces M^{n+} .

2 - Plaque selon la revendication 1,
caractérisée par le fait qu'elle a été élaborée pour
présenter en surface et sur la ou les faces sensibles à la
20 coloration et au moins sur une profondeur sur laquelle
l'espèce M^{n+} est susceptible de migrer, une quantité
d'agent réducteur apte à réduire l'espèce M^{n+} qui est au
plus égale à $1,40 \times 10^{-7}$ mole/cm² lorsque l'espèce
métallique M^{n+} est Ag^+ .

25 3 - Plaque selon la revendication 2, caractérisée
par le fait que l'agent réducteur est choisi parmi les
éléments à degrés d'oxydation multiples tels que Fe, S, Sn,
Sb et les mélanges de ces éléments.

4 - Plaque selon l'une des revendications 2 et 3,
30 caractérisée par le fait que ladite quantité d'agent
réducteur est au plus égale à 7×10^{-8} mole/cm², notamment
au plus égale à $3,5 \times 10^{-8}$ mole/cm².

5 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 4,
caractérisée par le fait qu'elle est dotée sur la ou les
35 faces sensibles à la coloration d'une couche barrière à la
migration des espèces M^{n+} , sur laquelle des couches
fonctionnelles continues ou discontinues sont aptes à

adhérer, et qui n'est pas susceptible de réagir chimiquement avec lesdites couches fonctionnelles de manière à détériorer les propriétés de celles-ci.

5 6 - Plaque selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la couche barrière est choisie parmi les couches à base d'oxyde(s) métallique(s) tels que SiO_2 , SiO_xC_y ($x = 0-2$; $y = 0-1$; les bornes étant exclues), SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZnO , $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ (x et y étant une valeur non nulle ; $z = 2x + y$) et TiO_2 , et les
10 couches à base de nitrure(s) métallique(s) tels que SiN , TiN , Si_3N_4 , AlN et les mélanges de Si_3N_4 et d' AlN .

7 - Plaque selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la couche est non conductrice.

8 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 7,
15 caractérisée par le fait que le baryum n'entre dans la teneur en métaux alcalino-terreux que dans une proportion limitée, la teneur en BaO n'excédant pas 2% en poids de la composition de verre.

9 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 8,
20 caractérisée par le fait qu'elle comporte une teneur en métaux alcalins dans des conditions assurant un effet dit alcali mixte.

10 - Plaque selon la revendication 9,
caractérisée par le fait que les métaux alcalins sont le
25 lithium, le sodium et le potassium.

11 - Plaque selon la revendication 10,
caractérisée par le fait que les métaux alcalins sont le sodium et le potassium, présents sous forme de leurs oxydes correspondants Na_2O et K_2O en des quantités molaires
30 satisfaisant la relation :

$$0,35 \leq \text{K}_2\text{O} / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \leq 0,65$$

12 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur
35 pondérale en alumine au plus égale à 3%.

13 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle présente une teneur pondérale en silice au moins égale à 65%.

14 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 7,
5 caractérisée par le fait qu'une couche de surface apte à limiter ou à bloquer la migration ou la réduction de la ou des espèces M^{n+} a une épaisseur inférieure à 100 μm , de préférence inférieure à 50 μm , notamment inférieure à 20 μm .

10 15 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle a été élaborée sous la forme d'un ruban obtenu par flottage sur un bain de métal fondu, tel qu'un bain d'étain, la face du verre sensible à la coloration dans le produit fini étant celle opposée à
15 celle qui a été en contact avec l'étain au moins dans le cas d'un verre tel que défini à l'une des revendications 2 à 4.

16 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle présente une
20 température inférieure de recuisson supérieure à 550°C.

17 - Plaque selon l'une des revendications 15 ou 16, ladite plaque ayant été élaborée sur un bain d'étain caractérisée par le fait que sa composition est choisie pour permettre son élaboration dans des conditions freinant
25 la migration de Sn^{2+} ou H_2 dans la face atmosphère de ruban de verre, la teneur en H_2 de l'atmosphère réductrice de $N_2 + H_2$ au-dessus du bain étant abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la pression de vapeur saturante de SnS et la température du bain et celle
30 du verre étant abaissées par rapport aux conditions normales de travail, la teneur en sulfate du verre étant avantageusement abaissée par rapport aux conditions normales de travail pour diminuer la teneur en SnS .

18 - Plaque selon la revendication 17,
35 caractérisée par le fait qu'au moins l'une des conditions suivantes a été vérifiée :

- viscosité du verre correspondant à $\log \eta = 3,5$, à une température au plus égale à 1230°C , de préférence comprise entre 1180 et 1220°C ;
- température du bain au plus égale à 1220°C ;
- 5 - température de coulée du verre sur bain d'étain d'au plus 1280°C ;
- teneur en H_2 dans l'atmosphère du bain inférieure ou égale à 7 % en volume ;

19 - Plaque selon l'une des revendications 1 à 10 18, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un élément apte colorer le verre dans une couleur complémentaire de la couleur risquée du fait de la diffusion de M^{n+} , par exemple Co^{2+} .

20 - Plaque selon la revendication 1, ayant la 15 composition suivante, les proportions pondérales des constituants étant les suivantes :

	SiO_2 =	65-75 %
	Al_2O_3 =	0-3 %
	ZrO_2 =	2-7 %
20	Na_2O =	0-8 %
	K_2O =	2-10 %
	CaO =	3-10 %
	MgO =	0-5 %
	SrO =	3-12 %
25	BaO =	0-2 %
	Autres oxydes 0-2 %	

21 - Procédé de fabrication d'une plaque de verre résistant à la coloration, telle que définie à l'une des 30 revendications 1 à 20, par un procédé de flottage sur bain d'étain fondu, caractérisé par le fait que l'on conduit le flottage dans les conditions suivantes :

- viscosité du verre correspondant à $\log \eta = 3,5$, à une température au plus égale à 1230°C , de préférence 35 comprise entre 1180 et 1220°C ;
- température du bain au plus égale à 1220°C ;

- température de coulée du verre sur bain d'étain d'au plus 1280°C ;
- teneur en H₂ dans l'atmosphère du bain inférieure ou égale à 7 % en volume.

5 22 - Application de la plaque de verre telle que définie à l'une des revendications 1 à 20 ou obtenue par le procédé tel que défini à la revendication 21, à la fabrication de produits en verre en forme de plaques ayant reçu des dépôts métalliques susceptibles de générer une
10 coloration lors de traitements notamment à haute température pendant leur fabrication et/ou lors de l'utilisation du fait d'interactions entre les composants du verre en lui-même et ces métaux, en particulier à la fabrication d'écrans émissifs tels qu'écrans plasmas,
15 écrans électroluminescents et écrans à cathode froide, de lampes planes, de microlentilles à gradient d'indice et de lunettes arrière d'automobiles.

PCWFR005050104

